

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
11. April 2002 (11.04.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 02/28811 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C07C 67/03,  
63/24, 69/52, C11C 3/04, 3/10

(74) Anwälte: SCHWARZ, Albin usw.; Wipplingerstrasse  
32/22, A-1010 Wien (AT).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/AT01/00320

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AU,  
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU,  
CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH,  
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,  
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,  
MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,  
SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU,  
ZA, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:  
5. Oktober 2001 (05.10.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
A 1699/2000 5. Oktober 2000 (05.10.2000) AT

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),  
curasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,  
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),  
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,  
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): BDI ANLAGENBAU GESELLSCHAFT  
MBH [AT/AT]; Eduard-Ast-Strasse 1, A-8073 Feld-  
kirchen (AT).

(71) Anmelder und

(72) Erfinder: KONCAR, Michael [AT/AT]; Teichstrasse 9,  
A-8501 Lieboch (AT). MITTELBACH, Martin [AT/AT];  
Am Blumenhang 27, A-8010 Graz (AT).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht  
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GÖSSLER, Hel-  
mut [AT/AT]; Stögersdorf 52, A-8562 Mooskirchen  
(AT). HAMMER, Wilhelm [AT/AT]; Dr.-Ig-  
naz-Scarpatetti-Strasse 23, A-8052 Graz (AT).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING FATTY ACID ALKYL ESTERS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON FETTSÄUREALKYLESTERN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing fatty acid alkyl esters by transesterification, especially catalytic transesterification, of a mixture of triglycerides and fatty acids. According to the inventive method, an ester phase containing fatty acid alkyl esters and a glycerol phase containing fatty acids is produced from a reaction mixture in which the transesterification is carried out. The two phases are separated from each other and the fatty acids from the glycerol phase are removed, thereby producing a fatty acid phase that contains fatty acids which are esterified with an alcohol. The inventive method is further characterized in that the fatty acid phase is mixed with an additional mixture of triglycerides and fatty acids and the fatty acids contained in the mixture so obtained are esterified with an alcohol, thereby obtaining an esterification mixture that contains triglycerides and fatty acid alkyl esters. Said esterification mixture is then transesterified with alcohol to give further fatty acid alkyl esters.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von Fettsäurealkylestern durch Umesterung, insbesondere katalytische Umesterung, eines Gemisches von Triglyceriden und Fettsäuren, wobei aus einem Reaktionsgemisch, in welchem die Umesterung durchgeführt wird, eine Fettsäurealkylester enthaltende Esterphase und eine Fettsäuren enthaltende Glycerinphase gebildet werden, die voneinander getrennt werden, und die Fettsäuren aus der Glycerinphase abgetrennt werden, wobei eine Fettsäuren enthaltende Fettsäurephase gebildet wird, welche Fettsäuren mit einem Alkohol verestert werden, welches Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, daß die Fettsäurephase mit einem weiteren Gemisch von Triglyceriden und Fettsäuren vermischt und die in der erhaltenen Mischung enthaltenen Fettsäuren mit einem Alkohol verestert werden, wobei ein Veresterungsgemisch erhalten wird, welches Triglyceride und Fettsäurealkylester enthält, welches Veresterungsgemisch zur Bildung von weiteren Fettsäurealkylestern mit Alkohol umgeestert wird.

WO 02/28811 A1

## VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON FETTSÄUREALKYLESTERN

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Fettsäurealkylestern durch Umesterung, insbesondere katalytische Umesterung, eines Gemisches von Triglyceriden und Fettsäuren, wobei aus einem Reaktionsgemisch, in welchem die Umesterung durchgeführt wird, eine Fettsäurealkylester enthaltende Esterphase und eine Fettsäuren enthaltende Glycerinphase gebildet werden, die voneinander getrennt werden, und die Fettsäuren aus der Glycerinphase abgetrennt werden, wobei eine Fettsäuren enthaltende Fettsäurephase gebildet wird, welche Fettsäuren mit einem Alkohol verestert werden.

Unter Triglyceriden werden für die Zwecke der vorliegenden Beschreibung und Patentansprüche Ester von höheren, gesättigten und/oder ungesättigten Fettsäuren mit Glycerin verstanden. Derartige Ester sind z.B. Fette pflanzlichen oder tierischen Ursprungs und auch Altspeiseöle und Abfallfette. Viele Fette natürlichen Ursprungs enthalten aber auch noch freie Fettsäuren in einem mehr oder minder großen Ausmaß. Diese Fette sind somit ein Gemisch aus Triglyceriden und freien Fettsäuren, wobei der Hauptbestandteil dieses Gemisches in der Regel die Triglyceride sind.

Unter Umesterung ist die Alkoholyse von Triglyceriden zu verstehen, also die Umsetzung mit Alkoholen, insbesondere Methanol und Ethanol, wobei über die Zwischenprodukte Di- und Monoglyceride die Monoester der Fettsäuren sowie Glycerin entstehen.

Fettsäureester, insbesondere die Methylester, sind wichtige Zwischenprodukte in der Oleochemie. Allein in Europa werden jährlich 200.000 Tonnen Pflanzenölmethylester als Rohstoffe vor allem für Tenside hergestellt. Daneben gewinnt der Fettsäuremethylester als Dieselsatzkraftstoff immer mehr an Bedeutung.

Als Katalysatoren für die Umesterung können basische Katalysatoren (Alkalihydroxide, -alkoholate, -oxide, -carbonate, Anionenaustaucher), saure Katalysatoren (Mineralsäuren, p-Toluolsulfonsäure, Bortrifluorid, Kationenaustauscher) und Enzyme (Lipasen) verwendet werden. Bevorzugt werden heute im Reaktionsgemisch lösliche Katalysatoren verwendet. Diese bilden ein homogenes Gemisch und gewährleisten schnelle Umsatzraten und milde Reaktionsbedingungen. Die am häufigsten verwendeten homogenen Katalysatoren sind Natrium- und Kaliumhydroxid sowie Natriummethylat, welche in Alkohol gelöst dem Pflanzenöl zugemischt werden. Ein derartiges Verfahren ist aus der AT-B 386 222 bekannt. Die saure Katalyse erfordert höhere Reaktionstemperaturen und -drücke und eine

aufwendigere Reaktionsführung. Eine saure Umesterung ist aus der FR-A - 85 02340 bekannt.

Die Umesterung mit basischer Katalyse wird ohne Verwendung eines Lösungsmittels durchgeführt. Die Reaktion beginnt mit einem Zweiphasensystem aus Triglycerid und Alkohol, mit zunehmendem Reaktionsfortschritt und Bildung von Ester entsteht aber eine homogene Phase, welche durch Bildung und Ausscheidung von Glycerin wiederum zweiphasig wird.

Bei der Alkoholyse von Triglyceriden zur Herstellung von Estern der Fettsäuren mit einwertigen Alkoholen fällt als Nebenprodukt eine glycerinreiche Phase an. Diese Phase enthält ferner Fettsäuren, Fettsäuresalze und Fettsäureester. Um diese Fettsäureverbindungen aus der Glycerinphase abzutrennen, wird sie in der Regel mit Säuren behandelt. Durch diese Behandlung werden die Fettsäuren aus den Fettsäuresalzen freigesetzt. Die Fettsäuren sowie die Fettsäureester selbst sind nicht mit Glycerin mischbar und setzen sich daher als eigene Phase von der Glycerinphase ab. Diese Phase wird als Fettsäurephase bezeichnet.

Ein Verfahren der eingangs erwähnten Art ist der EP-A - 0 708 813 zu entnehmen. Dieses vorbekannte Verfahren verwertet die Fettsäurephase, indem die in dieser Phase enthaltenen Fettsäuren mit einem Alkohol verestert und die erhaltenen Fettsäurealkylester einem anderen Reaktionsgemisch, in welchem eine Umesterung gerade vorgenommen wird, zugegeben werden.

Wie bereits erwähnt, enthalten Fette natürlichen Ursprungs auch freie Fettsäuren in einem unterschiedlichen Ausmaß. Je höher dieser Anteil an freien Fettsäuren ist, desto weniger Triglycerid steht als Rohstoff für die Umesterung zur Verfügung. Umgekehrt kann die Ausbeute an Fettsäurealkylester erhöht werden, wenn die freien Fettsäuren in einem getrennten Schritt verestert werden, wie dies in der oben genannten EP-A - 0 708 813 der Fall ist.

Aus Oleagineux, Vol. 40, Nr. 3, Seiten 148-151 (1985) ist bekannt, die in der Fettsäurephase enthaltenen freien Fettsäuren mit ethanolhaltiger Miscella unter Verwendung von Schwefelsäure als Katalysator zum Ethylester zu verestern, die Schwefelsäure mit CaO zu neutralisieren, das gebildete Kalciumsulfat abzufiltrieren, den erhaltenen Ester mit Umesterungskatalysator zu vermischen und mit dieser Mischung eine ölreiche Miscella umzuestern. Miscella wird bei der Extraktion des öl- bzw. fetthaltigen Rohstoffs erhalten und ist somit eine Mischung aus Extraktionsmittel und umzuesterndem Triglycerid. Dieses

Verfahren ist sehr aufwendig und eignet sich nicht gut, ölhaltige Rohstoffe, welche freie Fettsäuren enthalten, umzuestern.

Die vorliegende Erfindung setzt hier an und stellt sich zur Aufgabe, ein Verfahren der eingangs beschriebenen Art zur Verfügung zu stellen, gemäß welchem die Fettsäurephase unbehandelt, d.h. ohne Reinigung und Entfernung von Schwefelsäure, weiterverarbeitet werden kann und bei welchem auch Rohstoffe mit einem höheren Gehalt an freien Fettsäuren umgeestert werden können.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß die Fettsäurephase mit einem weiteren Gemisch von Triglyceriden und Fettsäuren vermischt und die in der erhaltenen Mischung enthaltenen Fettsäuren mit einem Alkohol verestert werden, wobei ein Veresterungsgemisch erhalten wird, welches Triglyceride und Fettsäurealkylester enthält, welches Veresterungsgemisch zur Bildung von weiteren Fettsäurealkylestern mit Alkohol umgeestert wird.

Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren werden somit die im umzuesternenden Fett bzw. Öl (d.h. Gemisch aus Triglyceriden und Fettsäuren) enthaltenen Fettsäuren vor der eigentlichen Umesterung mit einem Alkohol verestert, wobei diese Veresterung in Gegenwart der Fettsäurephase einer vorhergegangenen Umesterung durchgeführt wird, sodaß sowohl die im umzuesternenden Fett enthaltenen Fettsäuren als auch die in der zugegebenen Fettsäurephase enthaltenen Fettsäuren verestert werden.

Die Fettsäurephase aus der vorhergegangenen Umesterung braucht nicht gereinigt zu werden und kann als solche, d.h. samt überschüssigem Methanol, dem Fett zugegeben werden.

Enthält das Fett einen sehr hohen Anteil an freien Fettsäuren, kann das nach der ersten Veresterung erhaltene Veresterungsgemisch vor der Umesterung noch mindestens ein weiteres Mal mit Alkohol verestert werden. Auf diese Weise läßt sich der Gehalt an freien Fettsäuren schrittweise herabsetzen, sodaß eine Ausbeute an Fettsäurealkylestern von 100 % möglich wird.

Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist daher dadurch gekennzeichnet, daß das mit der Fettsäurephase vermischte Gemisch von Triglyceriden und Fettsäuren einen Fettsäuregehalt von mindestens 5 Gew.-%, insbesondere mindestens 10 Gew.-% aufweist.

Die Veresterung wird bevorzugt unter saurer Katalyse durchgeführt, und die Umesterung wird bevorzugt unter alkalischer Katalyse durchgeführt.

Im erfindungsgemäßen Verfahren werden als Alkohol zur Umesterung und zur Veresterung insbesondere Methanol oder Ethanol eingesetzt.

Eine beispielhafte Ausführungsform der Erfindung wird mit dem nachfolgenden Beispiel noch näher beschrieben.

### Beispiel

#### 1. Veresterung

Zunächst wurden 1.000 g gebrauchtes Speiseöl mit einem Gehalt an freien Fettsäuren von 7,15 % zur Veresterung mit 100 g Methanol und 7,0 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (98 %) versetzt und 2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Der Ansatz wurde in einen Scheidetrichter übergeführt und in eine wässrige Phase (51,6 g) und in eine Ölphase (1045,0 g) aufgetrennt.

#### 2. Umesterung

Die Ölphase wurde einer zweistufigen alkalischen Umesterung gemäß dem in der AT-B 386.222 beschriebenen Verfahren unterzogen. Dabei wurde die Ölphase mit insgesamt 192,2 g Methanol und 12,19 g KOH vermischt und die entstandene Glycerinphase nach jeder Stufe abgetrennt. Die entstandene Esterphase (917,8 g) wurde in einem Rotavapor entmethanolisiert (40,8 g), sodaß 877,0 g Fettsäuremethylester erhalten wurden.

#### 3. Bildung der Fettsäurephase

Die beiden aus der Umesterung gewonnenen Glycerinphasen (328,1 g) wurden durch Zugabe von 12,0 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf einen pH-Wert von ca. 3 gebracht. Durch diese Ansäuerung entstanden aus den in der Glycerinphase vorhandenen Kaliseifen freie Fettsäuren und Kaliumsalz, das als feste Phase vorlag. Das entstandene Gemisch wurde filtriert und das Filtrat in einen Scheidetrichter übergeführt. Nach der Phasentrennung lagen folgende Mengen vor: Fettsäurephase 103,5 g, Glycerinphase 200,2 g, Filtrerrückstand 32,8 g.

#### 4. Veresterung

Die so gewonnene Fettsäurephase (103,5 g) wurde mit 896,5 g gebrauchtem Speiseöl mit einem Gehalt an freien Fettsäuren von 7,15 % vermischt und zur Veresterung mit 100 g Methanol und 7,0 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (98 %) 2 Stunden lang unter Rückfluß gekocht. Der Ansatz

wurde in einen Schütteltrichter überführt und in eine wässrige Phase (59,2 g) und in eine Ölphase (1.047,8 g) aufgetrennt. Der Gehalt an freien Fettsäuren im Öl betrug 0,98 %.

#### 5. Umesterung

Die Ölphase wurde wiederum einer zweistufigen alkalischen Umesterung gemäß AT-B - 386.222 unterzogen. Dabei wurde die Ölphase mit insgesamt 190,8 g Methanol und 12,11 g KOH vermischt und die entstandene Glycerinphase nach jeder Stufe abgetrennt. Die entstandene Esterphase (1.016,4 g) wurde in einem Rotavapor entmethanolisiert (56,3 g), wobei als reine Esterphase 907,1 g verblieben.

#### 6. Bildung der Fettsäurephase

Die Glycerinphasen aus der Umesterung (282,1 g) wurden zusammengeführt und durch Zugabe von 10,1 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf einen pH-Wert von ca. 3 gebracht. Das entstandene Gemisch wurde filtriert und das Filtrat in einem Scheidetrichter übergeführt. Nach der Phasentrennung lagen folgende Mengen vor: Fettsäurephase 97,2 g, Glycerinphase 161,2 g, Filtrückstand 33,8 g.

Die erhaltene Fettsäurephase kann neuerlich mit gebrauchtem Speiseöl vermischt und zur weiteren Herstellung von Methylester verwendet werden.

## PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung von Fettsäurealkylestern durch Umesterung, insbesondere katalytische Umesterung, eines Gemisches von Triglyceriden und Fettsäuren, wobei aus einem Reaktionsgemisch, in welchem die Umesterung durchgeführt wird, eine Fettsäurealkylester enthaltende Esterphase und eine Fettsäuren enthaltende Glycerinphase gebildet werden, die voneinander getrennt werden, und die Fettsäuren aus der Glycerinphase abgetrennt werden, wobei eine Fettsäuren enthaltende Fettsäurephase gebildet wird, welche Fettsäuren mit einem Alkohol verestert werden,

dadurch gekennzeichnet, daß

die Fettsäurephase mit einem weiteren Gemisch von Triglyceriden und Fettsäuren vermischt und die in der erhaltenen Mischung enthaltenen Fettsäuren mit einem Alkohol verestert werden, wobei ein Veresterungsgemisch erhalten wird, welches Triglyceride und Fettsäurealkylester enthält, welches Veresterungsgemisch zur Bildung von weiteren Fettsäurealkylestern mit Alkohol umgeestert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Veresterungsgemisch vor der Umesterung ein weiteres Mal mit Alkohol verestert wird.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das mit der Fettsäurephase vermischte Gemisch von Triglyceriden und Fettsäuren einen Fettsäuregehalt von mindestens 5 Gew.-% aufweist.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das mit der Fettsäurephase vermischte Gemisch von Triglyceriden und Fettsäuren einen Fettsäuregehalt von mindestens 10 Gew.-% aufweist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Veresterung unter saurer Katalyse durchgeführt wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Umesterung unter alkalischer Katalyse durchgeführt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Alkohol zur Umesterung und zur Veresterung Methanol oder Ethanol eingesetzt wird.



7/AT 01/00320

IPC 7 C07C67/03 C07C69/24 C07C69/52 C11C3/04 C11C3/10

IPC 7 C07C C11C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

### C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category " | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| X          | LAGO R C A ET AL: "EXTRACTION AND<br>TRANSESTERIFICATION OF VEGETABLE OILS WITH<br>ETHANOL"<br>OLEAGINEUX, PARIS, FR,<br>vol. 40, no. 3, 1985, pages 147-151,<br>XP002025504<br>ISSN: 0030-2082<br>cited in the application<br>figure 1; table II | 1-7                   |
| A          | US 5 424 466 A (STERN ROBERT ET AL)<br>13 June 1995 (1995-06-13)<br>the whole document  | 1                     |

☒ Patent family members are listed in annex.

<sup>a</sup> Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 January 2002

Date of mailing of the international search report

04/02/2002.

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer \_\_\_\_\_

Kardinal, S

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

CT/AT 01/00320

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| A          | EP 0 708 813 A (MITTELBACH MARTIN ;VOGEL &<br>NOOT INDUSTRIEANLAGEN (AT); KONCAR MICH)<br>1 May 1996 (1996-05-01)<br>cited in the application<br>the whole document<br>----- | 1                     |

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

fr      tion on patent family members

Int      onal Application No

r/AT 01/00320

| Patent document<br>cited in search report |   | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|---|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| US 5424466                                | A | 13-06-1995          | FR 2696185 A1              | 01-04-1994          |
|   |   |                     | AT 156513 T                | 15-08-1997          |
|   |   |                     | CA 2106905 A1              | 26-03-1994          |
|   |   |                     | CZ 9301998 A3              | 13-07-1994          |
|   |   |                     | DE 69312841 D1             | 11-09-1997          |
|   |   |                     | DE 69312841 T2             | 27-11-1997          |
|   |   |                     | EP 0591019 A1              | 06-04-1994          |
|   |   |                     | PL 300488 A1               | 18-04-1994          |
| EP 0708813                                | A | 01-05-1996          | AT 399336 B                | 25-04-1995          |
|   |   |                     | AU 7221494 A               | 13-02-1995          |
|   |   |                     | BR 9407194 A               | 17-09-1996          |
|   |   |                     | DE 59401356 D1             | 30-01-1997          |
|   |   |                     | EP 0708813 A1              | 01-05-1996          |
|   |   |                     | FI 955957 A                | 12-12-1995          |
|   |   |                     | HU 73734 A2                | 30-09-1996          |
|   |   |                     | JP 9500155 T               | 07-01-1997          |
|   |   |                     | PL 312565 A1               | 29-04-1996          |
|   |   |                     | SI 708813 T1               | 31-10-1997          |
|   |   |                     | SK 157695 A3               | 09-07-1997          |
|   |   |                     | US 5849939 A               | 15-12-1998          |
|   |   |                     | AT 139993 A                | 15-09-1994          |
|   |   |                     | WO 9502661 A2              | 26-01-1995          |
|   |   |                     | AT 146519 T                | 15-01-1997          |
|   |   |                     | CA 2164931 A1              | 26-01-1995          |
|   |   |                     | CZ 9503300 A3              | 17-04-1996          |

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07C67/03 C07C69/24 C07C69/52 C11C3/04 C11C3/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C C11C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile  | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| X          | LAGO R C A ET AL: "EXTRACTION AND<br>TRANSESTERIFICATION OF VEGETABLE OILS WITH<br>ETHANOL"<br>OLEAGINEUX, PARIS, FR,<br>Bd. 40, Nr. 3, 1985, Seiten 147-151,<br>XP002025504<br>ISSN: 0030-2082<br>in der Anmeldung erwähnt<br>Abbildung 1; Tabelle II<br>--- | 1-7                |
| A          | US 5 424 466 A (STERN ROBERT ET AL)<br>13. Juni 1995 (1995-06-13)<br>das ganze Dokument<br>---<br>-/--  | 1                  |



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

## \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*&amp;\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

23. Januar 2002

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

04/02/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kardinal, S

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile  | Beitr. Anspruch Nr. |
|------------|---|---------------------|
| A          | EP 0 708 813 A (MITTELBACH MARTIN ; VOGEL & NOOT INDUSTRIEANLAGEN (AT); KONCAR MICH)<br>1. Mai 1996 (1996-05-01)<br>in der Anmeldung erwähnt<br>das ganze Dokument<br>----- | 1                   |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung

Patentfamilie zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/AT 01/00320

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentedokument |   | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|---|---|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| US 5424466  | A | 13-06-1995                    | FR 2696185 A1                     | 01-04-1994                    |
|   |   |                               | AT 156513 T                       | 15-08-1997                    |
|   |   |                               | CA 2106905 A1                     | 26-03-1994                    |
|   |   |                               | CZ 9301998 A3                     | 13-07-1994                    |
|   |   |                               | DE 69312841 D1                    | 11-09-1997                    |
|   |   |                               | DE 69312841 T2                    | 27-11-1997                    |
|   |   |                               | EP 0591019 A1                     | 06-04-1994                    |
|   |   |                               | PL 300488 A1                      | 18-04-1994                    |
| EP 0708813  | A | 01-05-1996                    | AT 399336 B                       | 25-04-1995                    |
|   |   |                               | AU 7221494 A                      | 13-02-1995                    |
|   |   |                               | BR 9407194 A                      | 17-09-1996                    |
|   |   |                               | DE 59401356 D1                    | 30-01-1997                    |
|   |   |                               | EP 0708813 A1                     | 01-05-1996                    |
|   |   |                               | FI 955957 A                       | 12-12-1995                    |
|   |   |                               | HU 73734 A2                       | 30-09-1996                    |
|   |   |                               | JP 9500155 T                      | 07-01-1997                    |
|   |   |                               | PL 312565 A1                      | 29-04-1996                    |
|   |   |                               | SI 708813 T1                      | 31-10-1997                    |
|   |   |                               | SK 157695 A3                      | 09-07-1997                    |
|   |   |                               | US 5849939 A                      | 15-12-1998                    |
|   |   |                               | AT 139993 A                       | 15-09-1994                    |
|   |   |                               | WO 9502661 A2                     | 26-01-1995                    |
|   |   |                               | AT 146519 T                       | 15-01-1997                    |
|   |   |                               | CA 2164931 A1                     | 26-01-1995                    |
|   |   |                               | CZ 9503300 A3                     | 17-04-1996                    |